Über die Konstitution

zweier isomerer

Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Otto Lüning

aus

Lüneburg.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Würzburg

C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei

1906.

Von der Fakultät angenommen am 7. März 1906.

Herrn Landrat

Dr. jur. Eduard Heye

in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. *Wilh. Wislicenus* im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

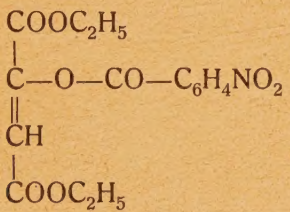
Ich erlaube mir,

Herrn Prof. Dr. Wilh. Wislicenus

für die mir bei der Ausführung meiner Untersuchungen erteilten Ratschläge, sowie für das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

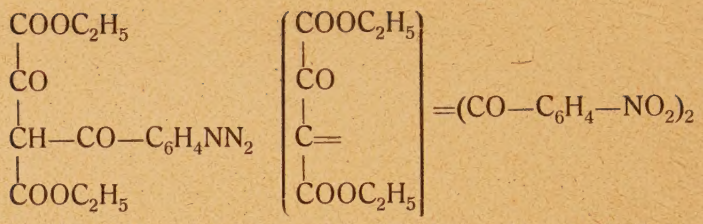
Allgemeiner Teil.

Von *Deckert*[1]) wurde aus der Silberverbindung des Oxalessigesters und p-Nitrobenzoylchlorid, sowie auch aus Oxalessigester und p-Nitrobenzoylchlorid mit Hilfe von Pyridin ein öliger, am Sauerstoff substituierten, p-Nitrobenzoyloxalessigester erhalten.



Dagegen erhielt *Deckert* bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf die Natriumverbindung des Oxalessigesters ausser p-Nitrobenzoesäureanhydrid, p-Nitrobenzoylessigester und dem, am Kohlenstoff substituierten, p-Nitrobenzoyloxalessigester, noch zwei isomere Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester, von denen der eine bei 110—111°, der andere bei 142—143° schmilzt.

[1]) Dissertation, Würzburg 1904.



C-p-Nitrobenzoyloxal-essigester

Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester

Deckert hat diese beiden Isomeren nur in ihrem Verhalten gegen Brom in Chloroformlösung untersucht, wobei er fand, dass keine Addition, wohl aber quantitative Umwandlung des niedriger schmelzenden in das höher schmelzende erfolgte.

Es war meine Aufgabe die Art der vorliegenden Isomerie aufzuklären. Um die beiden Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester ohne weitläufige Benennung von einander zu unterscheiden, wird in der Folge das bei 110—111° schmelzende Isomere als α-Form und das bei 142-143° schmelzende als β-Form bezeichnet werden.

Ich stellte mir zuerst die beiden Isomeren auf verschiedene Weise dar, und zwar:

1. Wie *Deckert* durch Einwirkung von 1 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid auf 1 Mol. Natriumoxalessigester, wobei sie als Nebenprodukte neben dem oben erwähnten C-p-Nitrobenzoyloxalessigester entstehen.

2. Durch Einwirkung von 2 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid auf 1 Mol. Oxalessigester bei Gegenwart von 3—4 Mol. trockenem Natrium- oder Kaliumcarbonat.

3. Durch Einwirkung von 1 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid auf 1 Mol. der Kalium- oder Natriumverbindung des p-Nitrobenzoyloxalessigesters.

4. Durch Einwirkung von 1 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid auf die Kupferverbindung des p-Nitrobenzoyloxalesssigesters im Rohr bei 150°.

5. Durch Einwirkung von 1 Mol. Pyridin auf 1 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid und 1 Mol. p-Nitrobenzoyloxalessigester in der Kälte.

Die Methoden 2 und 5 stammen von *Claisen.*[1]) Die Silberverbindung des p-Nitrobenzoyloxalessigesters konnte ich leider nicht in Anwendung bringen, weil es mir nicht gelang, sie darzustellen.

Nach 1. 2. und 3. erhielt ich vorwiegend die α-Form, neben mehr oder weniger der β-Form; nach 4. und 5. dagegen nur die β-Form.

Beide Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester lassen sich ausser durch den Schmelzpunkt auch durch ihr Aussehen scharf unterscheiden. Aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin krystallisiert die α-Form in sehr langen und feinen, seidenglänzenden Nadeln, die β-Form in kurzen derben Prismen.

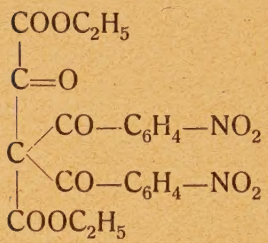
Die Umwandlung der α-Form in die β-Form durch Brom konnte ich bestätigen. Ferner fand ich, dass mehrstündiges Erhitzen im Rohr mit Benzol auf 150° die Umwandlung, jedoch nicht vollständig, bewirkt. Völlige Umwandlung, verbunden mit teilweiser Spaltung, tritt ein, wenn die α-Form, in absoluten Alkohol gelöst, einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt wird. Längeres Kochen der benzolischen Lösung der α-Form, sowie Einwirkung von Salzsäuregas brachte keine be-

[1]) Annalen 291 S. 62 u. 297 S. 64 u. 65.

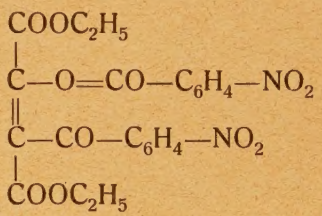
merkbare Umwandlung hervor. Auch wurde eine Rückumwandlung der β- in die α-Form nie beobachtet.

Die Bestimmung der Gefrierpunkte der Benzollösungen ergab für beide Formen dasselbe Molekulargewicht, wenn auch an und für sich zu niedrige Rəsultate.

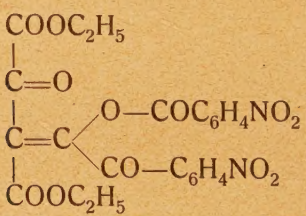
Deckert stellt für Dipara-Nitrobenzoyloxalessigester zwei Konstitutionsformeln (I und II) zur Diskussion, ohne eine Entscheidung zu treffen; ihnen ist noch eine dritte mögliche (III) hinzuzufügen. Formel II und III lassen je 2 geometrische Isomere (cis- und trans-Formen) als möglich erscheinen.



I



II



III

Aus den beschriebenen Bildungsweisen lässt sich für die Konstitution nur wenig folgern. Da nach Dar-

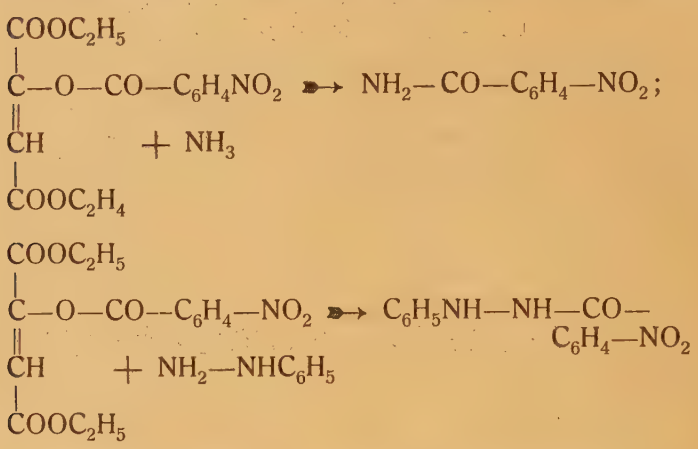
stellungsweise 2. und 3., bei der in der Hauptsache die α-Form gebildet wird, in analogen Fällen vorwiegend ein Herantritt des Acyls an Kohlenstoff erfolgt, während bei der Benzoylierung mit Pyridin in der Kälte stets eine Bindung des Acyls an den Sauerstoff beobachtet wurde, so könnte man an eine Isomerie im Sinne der Formel I und II oder I und III denken, indem der α-Form Formel I und der β-Form Formel II und III zukäme. — Dieser Annahme stehen sowohl die unten folgenden Spaltungsresultate, wie auch die Tatsache der leichten Umwandlung der α-Form in die β-Form entgegen. Es müsste dabei eine Wanderung der p-Nitrobenzoylgruppe vom Kohlenstoff an den Sauerstoff stattfinden; bis jetzt hat man aber in ähnlichen Fällen immer gerade das Gegenteil, Wanderung des Acyls vom Sauerstoff zum Kohlenstoff beobachtet.[1]) — Überhaupt ist Formel I sehr unwahrscheinlich, weil in ihr eine Verknüpfung von vier Carbonylgruppen mit einem Kohlenstoffatom vorliegt.

Die beiden Isomeren wurden dann der spaltenden Einwirkunn von wässrigem Ammoniak, Phenylhydrazin und asym-Methylphenylhydrazin unterworfen. — Hierbei sind die Resultate von Interesse, welche *Deckert* bei der Spaltung der beiden, am Anfange erwähnten, Mono-p-Nitrobenzoyloxalessigester erhielt. Die Spaltung des öligen, keine Eisenchloridreaktion gebenden Esters führt nach *Deckert* zu dem Schluss, dass in ihm die p-Nitrobenzoylgruppe an Sauerstoff gebunden ist. Denn beim Erwärmen mit wässerigem Ammoniak resultiert p-Nitrobenzamid, neben einer nicht weiter untersuchten

---

[1]) W. Wislicenus Ber. 38. S. 546—548. Claisen u. Haase Ber. 33. S. 3778.

Schmiere, und mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazid der p-Nitrobenzoesäure, gleichfalls neben einer Schmiere.



Der feste, Einchloridreaktion gebende, p-Nitrobenzoyloxalessigester dagegen wird durch Ammoniak in Alkohol, Oxamid und p-Nitrobenzoylessigester gespalten, und durch Phenylhydrazin in das Phenylhydrazid des Oxalsäuremonoäthylesters und p-Nitrobenzoylessigester.[1]) Es folgt hieraus, dass die p-Nitrobenzoylgruppe an den Kohlenstoff gebunden ist.

Bei der Spaltung der beiden Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester erhielt ich in allen Fällen die ganz gleichen Resultate.

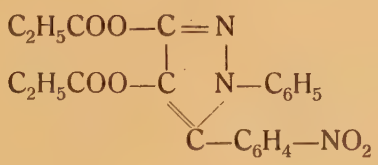
Durch Erwärmen mit wässrigem Ammoniak entstehen p-Nitrobenzamid, Oxamid und p-Nitrobenzoylessigester.

---

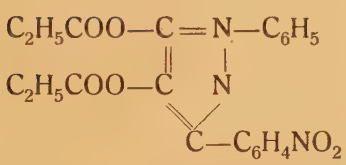
[1]) Diese Spaltung tritt nur ein, wenn man in ätherischer Lösung arbeitet; durch Anwendung von Eisessig gelangte ich zu den weiter unten beschriebenen Phenyl-p-Nitrophenylpyrazoldiäthyldicarbonsäureestern.

Durch Einwirkung von 1 Mol. Phenyldrazin auf je 1 Mol. der beiden Isomeren wird 1 Mol. p-Nitrobenzoesäure abgespalten, und es bilden sich unter Wasseraustritt nebeneinander 2 isomere Phenyl-p-Nitrophenylpyrazoldiäthyldicarbonsäureester. Auf Grund der im experimentellen Teil beschriebenen Synthese auf anderem Wege kommt dem einen, vom Schm.-P. 122° Formel a, dem anderen vom Schm.-P. 137—138° Formel b zu.

a

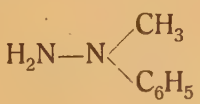


b



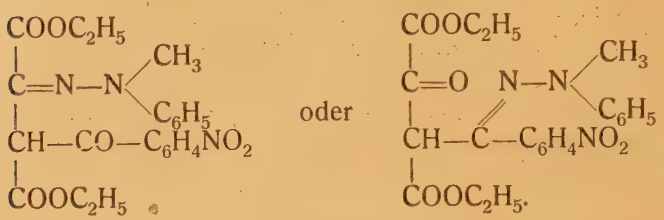
Die Anwendung von 2 Mol. Phenylhydrazin führte zu keinem anderen Resultat.

Durch Einwirkung von 1 Mol. Methylphenylhydrazin



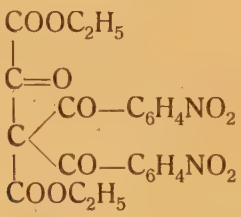
wird ebenfalls aus je einem Molekül der beiden isomeren Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester 1 Mol. p-Nitro-

benzoesäure abgespalten und es bildete sich ein Monohydrazon des p-Nitrobenzoyloxalessigesters



Auch hier führt die Anwendung von 2 Mol. des Hydrazins zu keinem anderen Resultat.

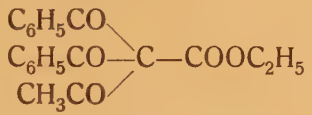
Mit den Ergebnissen der Spaltung durch Ammoniak lässt sich Formel I



nur dann vereinbaren, wenn es sich zeigte, dass aus dem der Formel $(NO_2—C_6H_5—CO)_2—CH—COOC_2H_5$ entsprechenden Di-p-nitrobenzoylessigester durch Ammoniak leicht eine Nitrobenzoylgruppe abgespalten wird. Ich stellte daher diesen Di-p-Nitrobenzoylessigester dar und fand, dass er gegen Ammoniak mindestens so beständig ist, wie der bei der Spaltung entstehende Mono-p-Nitrobenzoylessigester.

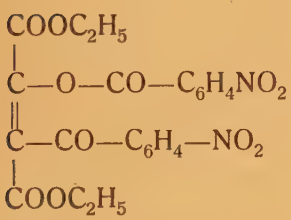
Um die Formel I mit den Resultaten der Spaltungen durch Phenylhydrazin zu vereinen, müsste man annehmen, dass die Nitrobenzoylgruppe leichter wie die

Äthoxalylgruppe, abspaltbar ist und es entsteht die Frage nach der Beweiskraft der Spaltungen durch Phenylhydrazin. Hierauf geben die Ergebnisse der Untersuchungen von *Bernhard*[1]) Antwort, welche betreffen die Einwirkung von Phenylhydrazin: 1. auf der durch Benzoylieren von Benzoylacetessigester erhaltenen Di-benzoylacetessigester. Für beide Ester könnte man dieselbe Formel annehmen:

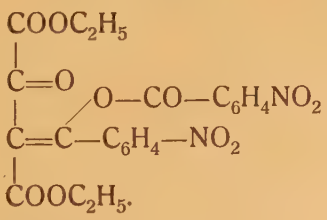


Sie sind aber nicht identisch, und der erstere spaltet mit Phenylhydrazin Acetyl, der zweite Benzoyl ab. Es werden also in jedem Falle die zuletzt eingeführten Radikale abgespalten, und dieses Verhalten findet seine ungezwungene Erklärung nur darin, dass im ersteren Falle das Acetyl, im zweiten Falle das Benzoyl an Sauerstoff gebunden ist. In Anbetracht der weitgehenden Analogie muss man daher in den beiden Di-p-Nitrobenzoyloxalessigestern Bindung der zweiten Nitrobenzoylgruppe an Sauerstoff annehmen, entsprechend Formel II oder III

II



III



Damit ist die Formel I ausgeschlossen.

[1]) Annalen 282 S. 181—192.

Als weitere Strukturisomerie kommt diejenige im Sinne der Formeln II und III in Betracht, und die Umwandlung der α- in die β-Form wäre dann durch Wanderung der zweiten Nitrobenzoylgruppe vom Carbonylsauerstoff der ersten zum Carbonylsauerstoff der Äthoxalylgruppe —oder umgekehrt — zu erklären.

Hierüber lässt die Spaltung durch Ammoniak keine Entscheidung zu; auch nicht die durch Phenylhydrazin, da sich aus beiden Isomeren dieselben beiden isomeren Phenyl-p-Nitrophenylpyrazoldiäthyldicarbonsäureester bilden, und auch in den gleichen Mengenverhältnissen.

Mit Methylphenylhydrazin bildet sich aber, wie erwähnt, auch bei Anwendung von 2 Mol. des Hydrazins auf je 1 Mol. der beiden Isomeren das gleiche Monohydrazon des p-Nitrobenzoyloxalessigesters unter Abspaltung von p-Nitrobenzoesäure. Es reagiert also nur die eine, den 2.Nitrobenzoylrest tragende CO-Gruppe. Dass diese CO-Gruppe die des Äthoxalylrestes und nicht die des ersten Nitrobenzoylrestes ist, geht daraus hervor, dass, wie ich konstatieren konnte, der p-Nitrobenzoylessigester unter den gleichen Bedingungen gar nicht mit Methylphenylhydrazin reagiert.

Im p-Nitrobenzoylrest beeinflusst die Nitrogruppe die CO-Gruppe in auffallender Weise. Während nach der Angabe von *Knorr*[1]) Benzoylessigester noch leichter mit Phenylhydrazin ein Pyrazolon gibt, wie der Acetessigester, reagiert p-Nitrobenzoylessigester mit Phenylhydrazin, auch bei längerem Erhitzen auf dem Wasserr bade, nicht. Erst durch Arbeiten in Eisessig erhielt ich das betreffende Pyrazolon.

---

[1]) Ber. 20. S. 2545.

Zum Ausschluss der Formel III führt weiter das Folgende: In Formel III ist die zweite Nitrobenzoylgruppe an den Carbonylsauerstoff der ersten Nitrobenzoylgruppe gebunden. — Um nun ebenfalls durch Analogie zu entscheiden, ob unter den Bedingungen, unter denen die Bildung der beiden Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester erfolgt, ein Herantritt der zweiten Nitrobenzoylgruppe an den Carbonylsauerstoff der ersten Nitrobenzoylgruppe wahrscheinlich ist, wurde in den p-Nitrobenzoylessigester eine zweite p-Nitrobenzoylgruppe eingeführt. Mit Hilfe von Pyridin gelangte ich zum O-acylierten, keine Eisenchloridreaktion gebenden Di-p-nitrobenzoylessigester =

$$NO_2—C_6H_4—C(—O—CO—C_6H_4=NO_2)=CH—COOC_2H_5$$

Die Reaktion verläuft aber recht schwer und vollständig erst im Rohr bei 140°, während die gleiche Reaktion beim p-Nitrobenzoyloxalessigester unter Eiskühlung vor sich geht.

Aus der Natriumverbindung des p-Nitrobenzoylessigesters erhielt ich durch p-Nitrobenzoylchlorid nur den sauren, Eisenchloridreaktion gebenden Di-p-Nitrobenzoylessigester und gar kein am Sauerstoff substituiertes Produkt. $(NO_2—C_6H_4—CO)_2—CH—COOC_2H_5$.

Es kommt also beiden Di-p-Nitrobenzoyloxalessigestern die gleiche Konstitution, Formel II, zu; und ihre Isomerie muss als eine Äthylen-cis-trans-Stereoisemerie aufgefasst werden, womit auch die beobachteten Umwandlungen gut in Einklang zu bringen sind.

$$C_2H_5—OOC—C—O—CO—C_6H_4—NO_2$$
$$\|$$
$$C_2H_5OOC—C—CO—C_6H_4—NO_2$$

$$C_2H_5OOC—C—O—CO—C_6H_4NO_2$$
$$\|$$
$$NO_2—C_6H_4—CO—C—COOC_2H_5.$$

Die Auffindung solcher cis-trans-Stereoisomeren bei O-substituierten Ketocarbonsäuren resp. deren Estern ist schon lange erwartet worden[1]) und auch in einigen Fällen geglückt.[2]) Besonders nahe stehen dem obigen Fall die von *Bucher* und *Michael*[3]) entdeckten stereoisomeren Äthyloxalessigsäuren.

$$HOOC—C—O—C_2H_5 \qquad \text{und} \qquad HOOC—C—O—C_2H_5$$
$$\|\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\|$$
$$HOOC—C—H \qquad\qquad\qquad\qquad H—C—COOH.$$

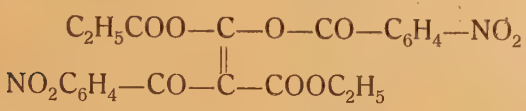
Es liess sich nicht entscheiden, welchem der beiden Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester die cis-Formel, und welchem die trans-Formel zukommt. — Da im Allgemeinen labil diejenigen Verbindungen zu sein pflegen, in welchen gleiche oder ähnliche Gruppen räumlich benachbart sind (cis-Formen), stabil die entgegengesetzten (trans-Formen, so könnte man der α-Form die Formel:

$$C_2H_5COO—C—O—CO=C_6H_4NO_2$$
$$\|$$
$$C_2H_5COO—C—CO—C_6H_4—NO_2$$

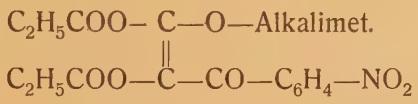
---

[1]) z. B. Bernhard l. c.
[2]) W. Wislicenus, Annalen 312 S. 38.
[3]) Ber. 29. S. 1793 und 39 S. 207.

zuschreiben, und der β-Form die Formel:



Damit würden auch die beobachteten Bildungsweisen im Einklang stehen. Die α-Form bildet sich aus der Natrium- oder Kaliumverbindung des p-Nitrobenzoyloxalessigesters und diesen darf man wohl die Formeln zuschreiben, in der die starken Basen dem stark negativen p-Nitrobenzoylrest benachbart sind.



Der Kupfer- und Pyridinverbindung des p-Nitrobenzoyloxalessigesters, aus denen sich die β-Form bildet, käme dann die entgegengesetzte Konfiguration zu.

Dieser Untersuchung gingen Versuche voraus, aus Oxalessigester und **m**-Nitrobenzoylchlorid die Analoga der Verbindungen zu erhalten, die, wie erwähnt, *Deckert* mit **p**-Nitrobenzoylchlorid erhalten hat. — Ich erhielt aber ausser dem O-substituierten m-Nitrobenzoyloxalessigester, nur einen Di-m-nitrobenzoyloxalessigester, vom Schm.-P. 116°, der allerdings beim Rohprodukt bedeutend tiefer lag, was auf die Existenz

einer niedriger schmelzenden isomeren Verbindung schliessen lässt.

Da es mir aber nicht gelang, den C-substituierten m-Nitrobenzoyloxalessigester zu fassen, sondern ich immer nur dessen Spaltungsprodukt, den m-Nitrobenzoylessigester erhielt, so wurden die Versuche nicht weiter fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Darstellung der beiden Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester.

1. Aus 1 Mol. Natriumoxalessigester und 1 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid.

Diese Methode, bei der die beiden Isomeren als Nebenprodukte neben p-Nitrobenzoyloxalessigester entstehen, ist von *Deckert* genau beschrieben worden.

2. Aus 1 Mol. Oxalessigester und 2 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid mit Hilfe von 2—3 Mol. trockenem Natrium- oder Kaliumcarbonat.

30 g p-Nitrobenzoylchlorid wurden in ca. 120 ccm trockenem Benzol gelöst, 15 g frisch destillierter Oxalessigester und 25 g resp. 30 g völlig trockenes feingepulvertes Natrium- oder Kaliumcarbonat hinzugefügt. Das Gemisch wurde unter öfterem Umschütteln 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Reaktion tritt bald unter schwacher Erwärmung, Gelbfärbung und Entwicklung von Kohlendioxyd ein, und zwar leichter bei Anwendung von Kaliumcarbonat als bei Natriumcarbonat. Die benzolische Lösung

wurde abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und die vereinigten Lösungen durch Abdestillieren des Benzols auf dem Wasserbade auf die Hälfte eingeengt. Nach dem Erkalten wurde mit Ligroin vom Schm.-P. 75—85° bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf sich immer etwas p-Nitrobenzoesäureanhydrid vom Schm.P. 188° abschied. Von diesem wurde abfiltriert. Aus der klaren Lösung krystallisierte zuerst der α-Ester, Nach 24 stündigem Stehen wurde abgesaugt, die Mutterlauge weiter eingeengt und nochmals mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf dann hauptsächlich der β-Ester herauskrystallisierte. Die Mutterlauge hinterliess zuletzt wechselnde Mengen eines schmierigen Rückstandes, der rote Eisenchloridreaktion gab und nach Nitrobenzoylchlorid roch. Aus ihm schieden sich mit der Zeit noch wenig der beiden Isomeren ab. Beide Isomere wurden durch weitere fraktionierte Lösung und Krystallisation aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Ligroin vom Schm.-P. 75—85° gereinigt.

Der benzolunlösliche Rückstand enthielt ausser Natrium- resp. Kaliumchlorid die Natrium- resp. Kaliumverbindung des p-Nitrobenzoyloxalessigesters und p-Nitrobenzoesäureanhydrid. Zur Trennung wurde er mit eiskaltem Wasser behandelt und durch eiskalte verdünnte Schwefelsäure der p-Nitrobenzoyloxalessigester aus der Lösung als bald erstarrendes Öl ausgefällt. — p-Nitrobenzoesäureanhydrid war besonders bei Anwendung von Natriumcarbonat in reichlicher Menge — bis zu 5 g — vorhanden.

Die Ausbeute an α- und β-Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester schwankte bei wiederholten Versuchen zwischen

6 und 10 g der α-Form und 3—7 g der β-Form. Daneben wurden 12—5 g p-Nitrobenzoyloxalessigester erhalten.

3. Aus der Kalium- oder Natriumverbindung des p-Nitrobenzoyloxalessigesters und p-Nitrobenzoylchlorid.

Die Kaliumverbindung erhält man, wenn man 1 At. Kalium in Benzol durch Hinzufügen von 2—3 Mol. absol. Alkohols in der Wärme löst, die Lösung mit viel absol. Äther versetzt und sie unter Umrühren mit der benzolischen Lösung von 1 Mol. p-Nitrobenzoyloxalessigester mischt. Die Kaliumverbindung scheidet sich dabei als voluminöser, hellgelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mit acsol. Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde.

Analyse: 0,355 g gaben 0,0865 g K_2SO_4 = 10,94 K. berechnet für $C_{15}H_{14}O_8N.K$ 10,66%.

Zur Gewinnung der Natriumverbindung löst man das Natrium in möglichst wenig absol. Alkohol und mischt die Lösung mit der benzolischen Lösung des Esters. Durch Zusatz von viel absol. Äther scheidet sich die Natriumverbindug anfangs etwas schmierig ab, wird aber beim Verreiben mit dem Äther völlig fest. Sie ist ebenfalls gelb gefärbt.

Analyse: 0,412 g gaben 0,084 Na_2SO_4 = 6,61%; berechnet für $C_{15}H_{14}O_8NNa$ 6,4%.

Auf die in trockenem Benzol suspendierte Kalium- oder Natriumverbindung (je 1 Mol.) wurde das ebenfalls in Benzol gelöste Chlorid (1 Mol.) einwirken gelassen. Hierbei setzte sich bei 12stündigem Schütteln in der Kälte die Natriumverbindung weniger vollständig

mit dem Chlorid um, wie die Kaliumverbindung; beim Siedepunkt des Benzols jedoch beide vollständig. p-Nitrobenzoesäureanhydrid entstand nur in ganz geringen Mengen. Die beiden Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester bildeten sich ungefähr in demselben Verhältnis, wie bei der vorigen Methode und wurden, wie dort beschrieben, isoliert. Durch die verschiedenen Temperaturen bei der Einwirkung wurde das Resultat nicht bemerkbar beeinflusst.

4. Aus Kupfer-p-Nitrobenzoyloxalessigester und p-Nitrobenzoylchlorid.

Die Kupferverbindung ist von *Deckert* hergestellt und beschrieben worden.

3 g der Kupferverbindung wurden in ca. 15 ccm Benzol suspendiert, 1,5 g p-Nitrobenzoylchlorid hinzugefügt und im Rohr 3 Stunden lang auf 150° erhitzt, da auf dem Wasserbad keine Umsetzung stattfand. Vom gebildeten Kupferchlorid wurde abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und der Di-p-nitrobenzoyloxalessigester, wie oben, durch Ligroin abgeschieden. Ich erhielt nur β-Ester und keinen α-Ester. Beim Eindunsten der Mutterlauge blieb ein geringer schmieriger Rückstand. — Das Ergebnis ist in sofern nicht ganz einwandsfrei, weil sich bei dreistündigem Erhitzen in Benzol auf 150° die α-Form, wenn auch nicht vollständig, in die β-Form umlagert.

5. Aus p-Nitrobenzoyloxalessigester und p-Nitrobenzoylchlorid mit Hilfe von Pyridin.

10 g des Esters (1 Mol.) wurden in ca. 50 ccm Benzol gelöst, 5,5 g = 1 Mol. Chlorid hinzugefügt und der mit Eis gut gekühlten Lösung allmählich 2,4 g (1

Mol.) reines Pyridin zutropfen gelassen. Nach dem Stehen über Nacht wurde vom entstandenen Pyridinchlorhydrat abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und eingedunstet. Es krystallisierten 12,5 g β-Ester ohne Beimischung des α-Esters. Beim Lösen des Pyridinchlorhydrats in Wasser blieben 0,6 g p-Nitrobenzoesäureanhydrid zurück.

Umwandlung des α-Di-p-Nitrobenzoyloxalessigesters in die β-Form durch Erhitzen der Benzollösung im Rohr auf 150°.

2 g des α-Di-p-Nitrobenzoyloxalessigesters wurden mit ca. 10 ccm völlig trockenem Benzol 3 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Ligroin versetzt, worauf 1,7 g des des β-Di-p-Nitrobenzoyloxalessigesters herauskrystallisierten. Aus der Mutterlauge erhielt ich nach dem Einengen und erneutem Ligroinzusatz 0,18 g unveränderten α-Ester. —

Bei mehrstündigem Kochen der Benzollösung des α-Esters auf dem Wasserbad war die Umwandlung nur sehr gering und äusserte sich nur in schwachem Unscharfwerden des Schmelzpunkts.

Umwandlung des α-Di-p-Nitrobenzoyloxalessigesters durch Erhitzen mit Alkohol.

Die Umwandlung findet zum Teil schon beim Umkrystallisieren der α-Form aus Alkohol statt, und war die Ursache, dass es mir auf diesem Wege nicht gelingen wollte, grössere Mengen der α-Form mit scharfem Schmelzpunkt zu gewinnen.

2 g des α-Esters wurden mit 20 g absol. Alkohol 3 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten krystallisierten 0,4 g des β-Ester heraus und nach dem Einengen der Mutterlauge noch einige Nädelchen davon. In der Mutterlauge war nicht etwa der α-Ester gelöst geblieben, sondern es findet nebenher eine Spaltung desselben durch Alkohol statt, die sich auch dadurch kund gibt, dass die alkoholische Lösung schon nach kurzem Erhitzen Eisenchloridreaktion zeigt. Als Spaltungsprodukte wurden p-Nitrobenzoylessigester und p-Nitrobenzoesäureester nachgewiesen. Aus der obigen Mutterlauge erhielt ich durch Zusatz wässeriger Kupferacetatlösung 0,84 g Kupfer-p-Nitrobenzoylessigester vom Schm. P. 254—258°, nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform + Alkohol.[1]) Beim Verdünnen der von der Kupferverbindung abfiltrierten alkoholischen Flüssigkeit mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, schieden sich nach einigem Stehen eine geringe Menge farbloser Blättchen aus, die an ihrem Schmelzpunkt 57° als p-Nitrobenzoesäureäthylester erkannt wurden.

Die gleiche Spaltung durch Erhitzen mit absol. Alkohol findet auch beim β-Ester statt; nur weniger leicht, und vollständig erst beim Erhitzen im Rohr auf 120° während mehreren Stunden. — 2 g des β-Esters, genau wie oben, mit 20 g absol. Alkohol 3 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, lieferten 1,4 g unveränderten β-Ester und nur 0,4 g Kupfer-p-nitrobenzoylessigester.

---

[1]) Deckert gibt den Schm.-P. 245—250° an; ich fand immer, auch bei besonders dargestellter Kupferverbindung, 254—258°.

Die Abspaltung der Äthoxalylgruppe durch Erhitzen mit Alkohol erfolgt nach *Deckert* beim C-acylierten-p-Nitrobenzoyloxalessigester sehr leicht. Ich ergänzte die Versuchsreihe indem ich auch den öligen -O-p-Nitrobenzoyloxalessigester und den Oxalessigester selbst der Spaltung durch Erhitzen mit Alkohol unterwarf.

Spaltung des öligen O-p-Nitrobenzoyloxalessigesters durch Erhitzen mit Alkohol.

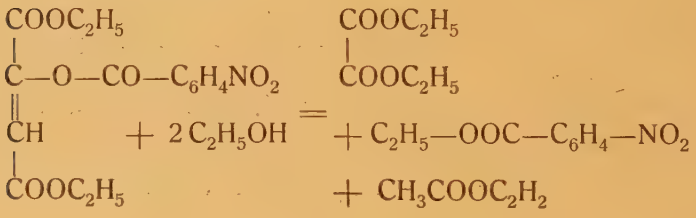
Bei vielstündigem Erhitzen des Esters[1]) mit absol. Alkohol auf dem Wasserbade unter Rückfluss zeigte sich nur geringe Veränderung, indem die anfangs eisenchloridreaktionsfreie Lösung nach einiger Zeit rote Eisenchloridreaktion gab. — Da zu erwarten war, dass der Alkohol unter Bildung von p-Nitrobenzoesäureester und Oxalessigester spaltend wirken würde, versuchte ich den Oxalessigester durch Kupferacetatlösung als Kupferverbindung auszufällen, aber ohne Erfolg. Ebenso führte Vakuumdestillation der vom Alkohol befreiten Flüssigkeit nicht zum Ziel; es trat völlige Zersetzung ein; wahrscheinlich weil die grösste Menge des p-Nitrobenzoyloxalessigesters noch unverändert war.

Eine vollständige Spaltung erfolgte erst beim achtstündigen Erhitzen von 20 g Ester mit 40 g absol. Alkohol im Rohr auf 140—150°. Der Rohrinhalt war ziemlich dunkel gefärbt, und der auf dem Wasserbade abdestillierte Alkohol zeigte deutlichen Geruch nach Essigester. Der Rückstand wurde auf freier Flamme destilliert und es gingen bis 190° 5,3 g einer farb-

[1]) Nach den Angaben in Deckerts Dissertation S. 36 dargestellt.

losen Flüssigkeit, dann zwischen 260—264° 9,4 g einer hellgelb gefärbten dicken Flüssigkeit über, die nach dem Erkalten beim Reiben erstarrte. Die Substanz schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 57° und war p-Nitrobenzoesäureäthylester. Im Kolben blieb ein dicker brauner Rückstand. Die farblose Flüssigkeit roch nach Oxalester und enthielt solchen, da sie mit wässrigem Ammonick Oxamid gab, das durch seine Schwerlöslichkeit und seine Fähigkeit zu sublimieren, ohne zu schmelzen, identifiziert wurde.

Der ölige p-Nitrobenzoyloxalessigester wird also durch Alkohol relativ schwer im Sinne folgender Gleichung gespalten:



Spaltung des Oxalessigesters durch Erhitzen mit Alkohol.

10 g Oxalessigester wurden mit 20 g absol. Alkohol 8 Stunden im Rohr auf 140—160° erhitzt. Der Rohrinhalt war gelb gefärbt und gab rote Eisenchloridreaktion. Nachdem der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert war, wurde der Rest der Vakuumdestillation unterworfen. Zwischen 70—105° destillierte bei 15 mm Hg 1,2 g einer farblosen Flüssigkeit, welche schwache Eisenchloridreaktion gab und beim Schütteln mit wässrigem Ammoniak 0,3 g Oxamid lieferte. Von 105—120°

gingen 1,5 g ebenfalls farblose Flüssigkeit über, die starke Eisenchloridreaktion gab. Es war unveränderter Oxalessigester, denn durch konz. Ammoniak wurde aus ihm in alkohol-ätherischer Lösung ein weisses Krystallpulver erhalten, das bei 82° schmolz, beim Liegenlassen auf dem Filter verschmierte, und somit die Ammoniakverbindung des Oxalessigesters [1]) darstellte. — Bei weiterem Erhitzen trat starke Zersetzung und Braunfärbung des Kolbeninhalts ein. — Der abdestillierte Alkohol wurde mit etwas Kalilauge eingedampft. Der Salzrückstand gab beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure deutlichen Geruch nach Essigester.

Oxalessigester wird also beim längeren Erhitzen mit Alkohol auf 140—160° in kleinem Betrage rückwärts in Oxalester und Essigester gespalten. Der grössere Teil erfährt eine, sehr wahrscheinlich auf Autokondensation beruhende Veränderung, die in ziemlichem Umfang auch schon beim Destillieren des Oxalessigesters im Vakuum eintritt.

Molekulargewichtsbestimmung der beiden Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester durch Gefrierpunktserniedrigung.

I α-Form.

Angewandt: 15 g Benzol

Substanzmenge	Depression	gef. Molekulargewicht
0,119 g	0,10°	397
0,187 g	0,15°	415
0,277 g	0,22°	420
0,380 g	0,30°	422

[1]) W. Wislicenus u. Beck Ber. 28. S. 789.

II β-Form

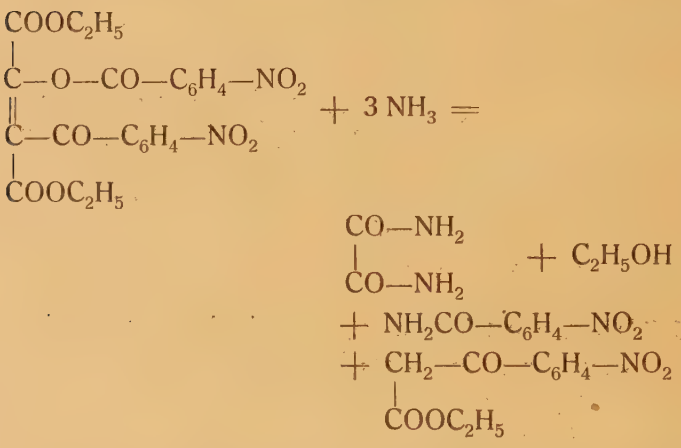
Angewandt: 15 g Benzol

0,1405 g	0,12°	390
0,253 g	0,20°	422
0,282 g	0,22°	427

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_{11}N_2$ 486,2

Spaltung der beiden Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester durch wässeriges Ammoniak.

Die Spaltung erfolgte nach der Gleichung:



Je 5 g der feingepulverten Isomeren wurden mit ca. 20 ccm 10% wässerigem Ammoniak unter häufigem Umschütteln ca. 30 Minuten auf dem Wasserbade bei 40—50° digeriert. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, die gelb gefärbte ammoniakalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der ätherische Auszug

wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Es blieb ein braun gefärbtes Öl zurück, welches in etwas Alkohol gelöst mit Kupferacetatlösung 0,65—0,8 g Kupfernitrobenzoylessigester gab, vom Schm.-P. 254—258° nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol.

Der in Ammoniak unlösliche Rückstand wurde mit heissem Wasser ausgezogen. Aus der wässerigen Lösung krystallisierte beim Erkalten p-Nitrobenzamid, an seinem Schmelzpunkt 189° sowie daran kenntlich, dass es mit Natronlauge erwärmt Ammoniak entwickelte. — Das vom heissen Wasser Ungelöste war zum grösseren Teil unveränderter Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester und als solcher in Äther löslich. Zurück blieb eine kleine Menge Oxamid, das, wie oben, durch seine Fähigkeit zu sublimieren ohne zu schmelzen identifiziert wurde.

Spaltung der beiden Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester durch Phenylhydrazin.

Wurden auf je 5,0 g = 1 Mol. der beiden Di-p-Nitrobenzoyloyalessigester, welche in ca. 20 ccm Benzol gelöst waren, 1,11 g (1 Mol.) oder auch 2,22 g (2 Mol.) Phenylhydrazin einwirken gelassen, so erwärmte sich die Flüssigkeit etwas, und es schieden sich Krystallblättchen aus. Darauf wurde sie 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, wobei konstatiert wurde, dass das abdestillierende Benzol durch Wasser getrübt war. Nach dem völligen Erkalten wurde von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltriert und mit Benzol nachgewaschen. Die Krystalle waren p-Nitrobenzoesäure; sie wurde durch die saure Reaktion der alkoholischen Lösung auf feuchtem Lackmuspapier, den Schmelzpunkt 234—235° und die Analyse identifiziert.

Die Analyse ergab:
aus 0,1005 g Subst. 0,1858 CO_2 und 0,0295 g H_2O
„ 0,1145 g „ 8,7 ccm N bei 19° u. 734 mm B.

Berechnet für $C_7H_5O_4N$	Gefunden
C = 50,27%	50,42%
H = 3,03%	3,26%
N = 8,40%	8,56%

Die Menge der p-Nitrobenzoesäure betrug 1,2—1,4 g, während sich 1,5 g berechnen.

Die Benzollösungen hinterliessen beim Eindampfen einen Syrup, der auf Alkoholzusatz beim Reiben krystallinisch erstarrte. Nach dem Absaugen gab die Mutterlauge auf vorsichtigen Wasserzusatz noch eine Krystallisation. Die Substanz liess sich mit Hilfe von Tierkohle und durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol in fast farblosen, lebhaft glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 122° rein gewinnen, und ihre Analyse entsprach der Formel eines Phenyl-p-Nitrophenylpyrazoldiäthyldicarbonsäureesters.

Die Analyse ergab:
aus 0,1445 g Subst. 0,325 g CO_2 und 0,0625 g H_2O
„ 0,2092 g „ 19,2 ccm N bei 16° u. 741 mm B.

Berechnet für $C_{21}H_{19}O^9N_3$	Gefunden
C = 61,58%	61,34%
H = 4,69%	4,84%
N = 10,30%	10,46%

Beim Verarbeiten der Mutterlauge zeigte sich, wenn auch in sehr geringer Menge, eine anders krystallisierende Substanz von höherem Schmelzpunkt, die sich nur schwer von der vorigen trennen liess. Es gelang

dies durch oftmaliges Abschlämmen der feinen Krystalle von den groberen der vorigen Substanz und wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Alkohol. Die reine Substanz bildete feine, glänzende, flache Nädelchen vom Schmelzpunkt 137—138° und war nach der Analyse der vorigen isomer.

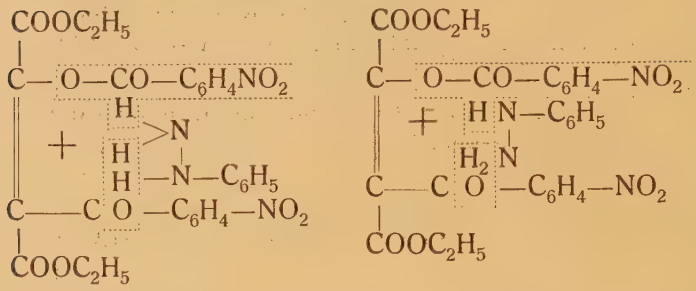
Die Analyse ergab aus
0,108 g Subst. 0,344 g CO_2 und 0,0470 g H_2O
0,1175 g Subst. 11,1 ccm N bei 26° und 734 mm B.

Berechnet für $C_{21}H_{19}O_6N_3$	Gefunden
C = 61,58%	61,62%
H = 4,62%	4,87%
N = 10,30%	10,16%

Beide Phenyl-p-Nitrophenylpyrazoldiäthyldicarbonsäureester geben die Knorrsche Pyrazolinreaktion: Reduziert man sie in alkoholischer Lösung mit Natrium, verdampft den Alkohol, nimmt mit Wasser auf und äthert die Pyrrazolinbase aus, so erhält man, wenn man den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und sehr wenig Chromsäure zusammenbringt, in beiden Fällen die gleiche, ziemlich beständige, rein blaue Färbung. — Dabei ist zu bemerken, dass die ätherische Lösung der Pyrazolinbase, die von der bei 137—138° schmelzenden Substanz herstammt, intensiv blau fluoresziert, während die ätherische Lösung der anderen Base keine Fluoreszenz zeigt.

Beide Ester entstehen aus jedem der beiden Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester in demselben Mengenverhältnis.

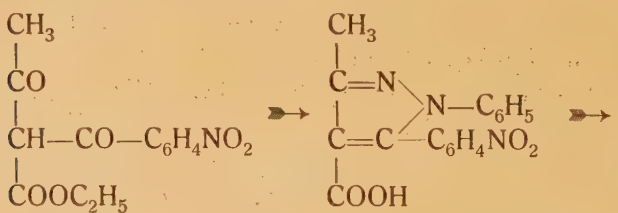
Ihre Bildung erklären folgende Formeln:



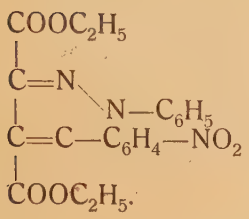
Beim Arbeiten in Eisessig, statt in Benzol, bildete sich der Ester von 137—138° in etwas grösserer Menge.

Ich erhielt dieselben Ester auch aus 1 Mol. Mono-p-nitrobenzoyloxalessigester, der in Eisessig gelöst war, durch Hinzufügen von 1 Mol. Phenylhydrazin. Hierbei bildete sich auch etwas mehr Ester vom Schm.-P. 137—138°. — In ätheriseher oder benzolischer Lösung spaltet, wie oben erwähnt, das Phenylhydrazin den p-Nitrobenzoyloxalessigester.

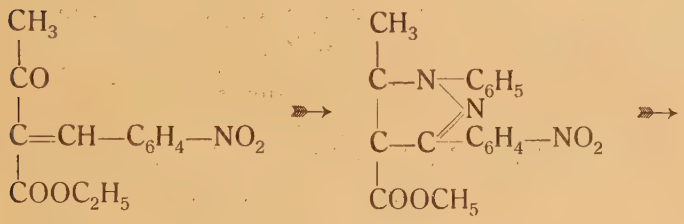
Die Konstitution der beiden Ester geht daraus hervor, dass ich den Ester vom Schm.-P. 122° durch Oxydation der von *Knorr* und *Joedicke*[1]) aus p-Nitrobenzoylacetessigester dargestellten 1-Phenyl-3-Methyl-5-Nitrophenyl-4-pyrazolcarbonsäure und Verestern der gebildeteten Dicarbonsäure erhielt.

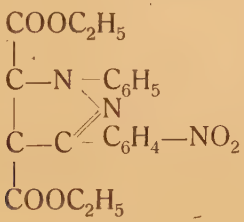


[1]) Knorr u. Joedicke Ber. 18 S. 2260.



Auf die gleiche Weise gelangte ich von der von *Meister*[1]) aus p-Nitrobenzalacetessigester gewonnenen 1.Phenyl-3-Nitrophenyl-5-Methyl-4-pyrazolcarbonsäure zu dem Ester vom Schm.-P. 137—138°.





Die Oxydation der Säure geschah in der Weise, dass je 7 g = $2\,^1/_5$ Mol. Permanganat in 150 ccm Wasser allmählich zufliessen gelassen wurde. Nach $1\,^1/_2$ stündigem Kochen unter Ersatz des verdampfenden Wassers wurde der Überschuss von Permanganat durch

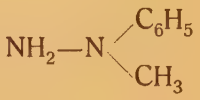
[1]) H. Meister, Dissertation Jena 1894 S. 27.

Alkohol entfernt, abfiltriert und die entstandenen Dicarbonsäuren durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Sie wurden dann nach dem Trocknen in der dreifachen Menge Alkohol gelöst und durch Einleiten von Salzsäuregas, bis zur Sättigung verestert. Die Ester wurden durch Natriumcarbonatlösung von der unveränderten Säure befreit und aus Alkohol umkrystallisiert. Die so gewonnenen Ester zeigten die gleichen Schmelzpunkte und die sonstigen Eigenschaften der oben erhaltenen. Von dem einen, vom Schm.-P. 137—138°, wurde auch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

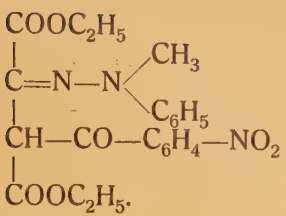
0,1220 g gaben 11,5 ccm N bei 15° und 719 mm B. = 10,45%. Berechnet 10,3%.

Spaltung der beiden Di-p-Nitrobenzoyloxalessigester durch Methylphenylhydrazin.

Je 3 g der beiden Isomeren wurden in 15 ccm Benzol gelöst und je 1,5 g = 2 Mol. Methylphenylhydrazin



hinzugefügt. Die Lösung färbte sich intensiv gelb und es trat auch hier Abscheidung von p-Nitrobenzoesäure ein, von der 0,85 g (berechnet 0,9 g) gewonnen wurden. Die benzolische Lösung hinterliess beim Eindunsten einen öligen Rückstand, der durch Alkohol fest wurde und aus Alkohol umkrystallisiert bei 124—126° schmilzt. Es ist das Monomethylphenylhydrazon des p-Nitrobenzoyloxalessigesters



Die Analyse ergab:

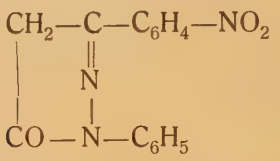
aus 0,1615 g 0,354 g CO_2 und H_2O

aus 0,1265 g 10,5 ccm N bei 15° u. 734 mm B.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_8N_3$	Gefunden
C 59,82%	59,79%
H 5,25%	5,19%
N 9,69%	9,55%

Das Hydrazon bildet schwach gelblich gefärbte Nädelchen und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe löslich, nicht löslich in Ligroin. Ich erhielt es auch aus C-p-Nitrobenzoyloxalessigester und Methylphenylhydrazin in Eisessig. Es enthält noch ein saures Wasserstoffatom und ist daher in Alkalien und Ammoniak löslich. Durch Erwärmen der wässerigen ammoniakalischen Lösung wird es nicht gespalten, es fällt beim Ansäuern unverändert wieder heraus. — Die Kaliumverbindung erhält man aus der ätherischen Lösung des Hydrazons durch Hinzufügen einer benzolischen Lösung von 1 Mol. Kaliumäthylat als braungelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Kocht man die wässerige Lösung einige Zeit, so tritt fast völlige Hydrolyse ein, und das Hydrazon scheidet sich teils fest, teils als beim Erkalten erstarrendes Öl, aus der Lösung aus. — Es gelang nicht das Hydrazon weiter mit Phenylhydrazin durch Erhitzen in Eisessig auf dem Wasserbade zur Reaktion zu bringen.

1.Phenyl-3.-p-Nitrophenylpyrazolon.



Erhitzt man p-Nitrobenzoylessigester[1]) längere Zeit mit 1 Mol. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so reagieren beide nicht miteinander und man kann den Ester durch Zusatz von Alkohol unverändert wieder gewinnen. — Wurden aber 3 g p-Nitrobenzoylessigester in 30 g Eisessig gelöst und der kalten Lösung 1,3 g = 1 Mol. Phenylhydrazin zugefügt, so erhielt ich nach einigem Stehen durch vorsichtigen Wasserzusatz 3,3 g einer schön krystallisierenden Substanz, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 186—187° schmilzt und das obige 1.Phenyl-3.p-Nitrophenylpyrazolon darstellt. Es bildet glänzende, gelbliche Krystalle, die in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, sowie in Alkalien und Alkalicarbonaten löslich sind, in den beiden letzteren unter Gelbfärbung.

Die Analyse ergab:

aus 0,1355 g Subst. 0,318 g CO_2 und 0,0465 g H_2O
„ 0,2035 g „ 27,3 ccm N bei 17° und 735 mm B.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N_3$	Gefunden
C = 64,01%	C = 64,0 %
H = 3,94%	H = 3,84%
N = 14,98%	N = 15,05%

[1]) Nach den Angaben von Bülow u. Hailer dargestellt. Ber. 35 S. 931.

Natrium-p-Nitrobenzoylessigester und p-Nitrobenzoylchlorid.

Ich gewann die Natriumverbindung, indem ich 1 Mol. p-Nitrobenzoylessigester in Äther löste, und der Lösung 1 At. Natrium in absol. Alkohol gelöst hinzufügte, als intensiv gelbes Pulver. — 9 g davon wurden in ca. 100 ccm absol. Äther suspendiert, und der mit Eis gekühlten Snspension eine ebenfalls gekühlte Lösung von 0,4 g = 1 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid in ca. 100 ccm absol. Äther hinzugefügt. Die Mischung blieb eine Stunde lang unter häufigem Umschütteln in Eis, wobei sich ein Umschlag der tief gelben Farbe in hellgelb zeigte, und wurde dann noch 3 Stunden mit der Maschine geschüttelt. — Aus der ätherischen Lösung krystallisierte beim Einengen 2,7 g p-Nitrobenzoylessigester. Das Ungelöste wurde mit viel eiskaltem Wasser ausgezogen und die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, worauf 4,3 g C-Di-p-Nitrobenzoylessigester: $(NO_2C_6H_4—CO)_2—CH—COOC_2H_5$ ausfielen, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 165° scmilzt. Aus derselben Substanz bestand der 4,8 g wiegende wasserunlösliche Rückstand.

Die Analyse ergab:

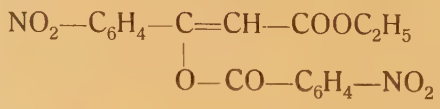
aus 0,1065 g Subst. 0,218 g CO_2 und 0,0345 g H_2O
„ 0,129 g „ 8,9 ccm N bei 715 mm B. u. 21°.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_8N_2$	Gefunden
C = 55,93%	55,83%
H = 3,65%	3,63%
N = 7,30%	7,42%

Der Ester krystallisiert in glänzenden, gelblichen Prismen und ist selbst in heissem Alkohol schwer löslich, leichter löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. Er gibt rote Eisenchloridreaktion, löst sich in Alkali und Ammoniakflüssigkeit und wird aus der erwärmten ammoniakalischen Lösung durch Säure unverändert wieder ausgefällt.

p-Nitrobenzoylierung des p-Nitrobenzoylessigesters mit Hilfe von Pyridin.

3,1 g = 1 Mol. p-Nitrobenzoylessigester und 2,5 g = 1 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid wurden in ca. 20 ccm trockenem Benzol gelöst und der Lösung unter Eiskühlung 1,1 g = 1 Mol. reines Pyridin zutropfen gelassen. Es bildete sich nur sehr wenig Pyridinchlorhydrat und seine Menge vermehrte sich auch durch zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade nur um ein Geringes; ein Zeichen, dass die Reaktion sehr träge verläuft. Erst sechsstündiges Erhitzen im Rohr vervollständigt die Reaktion. Der Rohrinhalt wurde von 0,6 g gebildeten p-Nitrobenzoesäureanhydrid abfiltriert und hinterlies beim Eindunsten 3,5 g einer gelb gefärbten krystallinischen Substanz, die roh bei 123—128° schmolz. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bildet sie schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 134—135° schmelzen, keine Eisenchloridreaktion geben und somit den O-p-nitrobenzoylierten p-Nitrobenzoylessigester darstellen.



Die Analyse ergab aus

0,1285 g Subst. 0,2655 g CO_2 und 0,042 g H_2O
0,1730 g Sukst. 11,1 ccm bei 17° u. 747 mm B.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_8N_2$	Gefunden
C = 55,93%	55,99%
H = 3,65%	3,66%
N = 7,30%	7,34%

Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf Natriumoxalessigester in ätherischer Suspension.

10 g m-Nitrobenzoylchlorid = 1 Mol. wurden in ca. 100 ccm absol., über Natrium getrocknetem, Äther gelöst, und diese Lösung nach und nach einer durch Eis gut gekühlten Anschüttelung von 11,3 g = 1 Mol. Natriumoxalessigester in 100 ccm Äther zugesetzt. Das Gemisch nahm dabei eine schwach gelbliche Färbung an, welche sich aber bald wieder verlor; gleichzeitig verschwand seine dickliche Konsistenz und ein feiner Niederschlag setzte sich ab. Darauf wurde die Mischung noch 2 Stunden geschüttelt und 14 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Niederschlag wurde von der ätherischer Flüssigkeit durch Absaugen getrennt, mit Äther nachgewaschen und zur Entfernung des gebildeten Natriumchlorids mit Wasser ausgewaschen. Auf dem Filter bieb ein feinkörniger krystallinischer Körper, welcher getrocknet 5,5 g wog und aus Benzol umkrystallisiert feine verfilzte Nädelchen bildet, die bei 163° schmelzen.

Die Analyse ergab:

aus 0,1608 g Subst. 0,0377 g H_2O und 0,3142 g CO_2
„ 0,2200 g „ 17,8 ccm N bein 737 mm B. u. 22°

Berechnet für $C_{14}H_8O_7N_2$	Gefunden
C = 53,17%	53,20%
H = 2,55%	2,62%
N = 8,90%	9,11%

Die Substanz war in heissem Benzol und in Essigester löslich, unlöslich resp. sehr schwerlöslich in Ligroin, Äther, Alkohol und Wasser. In Alkalien löste sie sich in der Wärme leicht auf und aus der Lösung fällte Salzsäure die bei 141° schmelzende m-Nitrobenzoesäure. Es lag somit das m-Nitrobenzoesäureanhydrid vor.[1])

Die ätherische Lösung wurde bei gelinder Wärme eingedunstet und hinterliess 11,3 g dickes gelbes Öl,

---

[1]) Autenrieth gibt (Ber. 34. S. 185) den Schmelzpunkt des m-Nitrobenzoesäureanhydrids zu 47° an. — Ich stellte mir daher nach der Angabe von Thiele (Annalen 314. S. 305) das m-Nitrobenzoesäureanhydrid durch Schütteln einer ätherischen Lösung des m-Nitrobenzoylchlorids mit sehr konz. Kaliumcarbonatlösung her und krystallisierte es aus Benzol um. Das so gewonnene Anhydrid zeigte dieselben Eigenschaften und den gleichen Schmelzpunkt, wie das oben erhaltene.

Autenrieth hat das Anhydrid durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf m-Nitrobenzoesäure gewonnen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. — Das bei 163° schmelzende Anhydrid ist aber, wie ein Versuch ergab, in verdünntem Alkohol als solches nicht löslich, löst sich jedoch nach einigem Kochen mit ca. 70% Alkohol unter Bildung von m-Nitrobenzoesäure und dem bei 47° schmelzenden Ester der m-Nitrobenzoesäure. Es ist soweit wahrscheinlich, dass Autenrieth den Äthylester für das Anhydrid angesprochen hat, zumal er keine Analyse anführt. — Gerhard (Annal. 87. S. 158) gibt schon an, dass „wasserfreie Nitrobenzoesäure“ (m-Nitrobenzoesäureanhydrid) weniger leicht schmilzt als die gewöhnliche Nitrobenzoesäure.

welches Eisenchloridreaktion gab. Im Laufe mehrwöchentlicher Aufbewahrung krystallisierten aus ihm 1,8 g Substanz, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol in zwei Körper getrennt wurde. Der eine war relativ schwerlöslich in Alkohol und sein Schmelzpunkt stieg bei öfterem Umkrystallisieren von 90° auf 116°, um dann nicht weiter verändert zu werden. Er gab keine Eisenchloridreaktion.

Die Analyse gab aus 0,1144 g Subst. 0,2268 g CO_2 und 0,0388 g H_2O aus 0,1985 g Subst. 10,3 ccm N bei 26° u. 740 mm B.

Berechnet für $C_{22}O_{11}H_{1}{}^{0}N_2$	Gefunden
C = 54,30%	54,07%
H = 5,73%	3,69%
N = 5,77%	5,88%

Es war somit ein Di-m-Nitrobenzoyloxalessigester. Er bildet farblose warzige Krystalle, welche in Benzol und in Eisessig leicht löslich sind, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther, unlöslich in Ligroin.

Der andere Körper war in Alkohol relativ leicht löslich. Er krystallisierte daraus in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 77—78° und gab intensiv rote Eisenchloridreaktion mit bläulicher Nuänce.

Die Analyse ergab:

aus 0,208 g Subst. 0,4225 g CO_2 und 0,0890 g H_2O
„ 0,2026 g „ 11,3 ccm N bei 27° u. 735 mm B.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_5N$	Gefunden
C = 55,69%	55,40%
H = 4,64%	4,80%
N = 5,92%	6,13%

Es war somit der m-Nitrobenzoylessigester $NO_2-C_6H_4-NO-CH_2-COOC_2H_5$.

Beim längeren Aufbewahren des Öles krystallisierten noch weitere kleine Mengen des Gemisches von Di-m-Nitrobenzoyloxalessigester und m-Nitrobenzoylessigester heraus, es gelang aber nicht, aus dem Öl den Mono-m-Nitrobenzoyloxalessigester zu isolieren. Bei der Destillation im Vakuum trat unter Gasentwicklung völlige Zersetzung ein. — Auch ein Versuch, etwa vorhanden Mono-m-Nitrobenzoyloxalessigester mit Hilfe der Kupferverbindung aus dem Öl zu gewinnen, war erfolglos. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung Öles mit Kupferacetatlösung fiel eine grünblaue Kupferverbindung aus, welche schnell bei gewöhnlicher Temperatur, langsamer in der Kälte, schmierige Beschaffenheit annahm und nach einiger Zeit wieder fest wurde. Der in Alkohol leicht lösliche Teil dieser Kupferverbindung war Kupferoxalessigester. Durch Wasser wieder ausgefüllt und aus Benzol umkrystallisiert schmolz er bei 162°. Der in Alkohol unlösliche Teil schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol bei 236° und war die weiter unten beschriebene Kupferverbindung des m-Nitrobenzoylessigesters.

Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf Oxalessigester bei Gegenwart von trockenem Natriumcarbonat.

10 g Oxalessigester = 1 Mol. wurden zusammen mit 9,9 g = 1 Mol. m-Nitrobenzoylchlorid in ca. 50 ccm absol. Äther gelöst, der Lösung 15 g völlig trockenes Natriumcarbonat hinzugefügt und das Ganze unter öfteren Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Die Reaktion trat bald unter spontanem Aufsieden des Äthers und Entwickelung von Kohlendioxyd ein und mit der Zeit nahm das Gemisch Breikonsistenz an. —

Nach Verlauf der genannten Zeit wurde es mit eiskalten Wasser behandelt. Zwischen der ätherischen und der wässerigen Lösung sammelten sich dabei 2,1 g eines festen Körpers an, der bei 116° schmolz und der vorbeschriebene Di-m-Nitrobenzoyloxalessigester war. In der ätherischen Lösung war eine weitere geringe Menge von ihm enthalten, die beim Eindunsten durch ölige Bestandteile verschmiert zurückblieb.

Die gelbe wässerige Lösung wurde, immer unter guter Kühlung, filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde dann zur völligen Entfernung der Schwefelsäure mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Es blieb 7,7 g schmieriger Rückstand, der über Nacht fest war und vom beigemengten Öl durch Streichen auf Thon befreit wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther, um Alkohol wegen der etwaigen spaltenden Wirkung zu vermeiden, erwies er sich als der bei 77—78° schmelzende m-Nitrobenzoylessigester.

Kupferverbindung und Ketospaltung des m-Nitrobenzoylessigesters.

1 g m-Nitrobenzoylessigester wurde in 20 ccm Alkohol gelösst und die Lösung mit überschüssiger Kupferacetlösung versetzt. Es fielen sogleich 1,1 g hellgraugrüner Kupferverbindung aus, die in Alkohol und Benzol sehr schwer löslich ist. Sie lässt sich am besten umkristallisieren, indem man sie in Chloroform löst, worin sie leichter löslich ist, und dann die heisse Lösung mit warmem Alkohol bis zur beginnenden

Trübung versetzt. Beim Erhalten der Lösung krystallisiert sie in feinen graugrünen Nädelchen, welche bei 236° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse gab aus 0,2355 g Subst. 0,0345 g CuO.

Berechnet für $Cu(C_{11}H_{10}O_5N)_2$	Gefunden
Cu = 11,77%	11,54%

Die Ketospaltung des m-Nitrobenzoylessigesters erfolgt langsam, wenn man ihn in sehr verdünter Kalilauge löst und die Lösung stehen lässt.

$$NO_2—C_6H_4—CO—CH_3—COOC_2H_5 + 2KOH = NO_2—C_6H_4—CO—CH_3 + K_2CO_3 + C_2H_5OH.$$

Vom vierten Tage ab schied sich das m-Nitroacetophenon in Form langer dünner Nadeln aus der Lösung ab. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde es farblos mit dem Schmelzpunkte 77—78° erhalten.

Die Analyse ergab:

aus 0,1465 g Subst. 0,3105 g CO_2 und 0,0555 g H_2O
„ 0,232 g „ 17,5 ccm N bei 17° und 742 mm B.

Berechnet für $C_7H_7O_3N$	Gefunden
C = 58,00%	57,81%
H = 4,36%	4,24%
N = 8,48%	8,67%

m-Nitroacetophenon wurde schon von *Gevekoth*[1]) mit dem Schm. P. 81—82° und von *Biginelli*[2]) mit dem Schm. P. 75—76° dargestellt.

---

[1]) Annalen 221 S. 334.
[2]) Gazetta chimica 24 S. 438.

m-Nitrobenzoylierung des Oxalessigesters mit Hilfe von Pyridin.

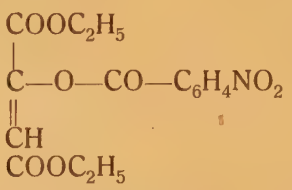
15 g = 1 Mol. Oxalessigester wurden zu einer Lösung von 14,9 g = 1 Mol. m-Nitrobenzoylchlorid in ca. 50 ccm absolutem Äther gegeben, und in die mit Eis gekühlte Lösung allmählig 6,3 g = 1 Mol. Pyridin tropfen gelassen. Nach 12 stündigem Stehen wurde vom entstandenen Pyridinchlorhydrat abfiltriert und die ätherische Lösung eingedunstet. Sie hinterliess 22 g eines dunkelgelben Öles, welches rote Eisenchloridreaktion gab. Aus dem Öl schieden sich beim Aufbewahren 0,45 g m-Nitrobenzoesäureanhydrid ab, von dem auch 3,4 g beim Lösen des Pyridinchlorhydrats in Wasser zurückblieben. Das Öl zeigte bei monatelangem Aufbewahren keine Neigung zur Krystallisation. Da es unzweifelhaft Oxalessigester enthielt und sich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren liess, so wurde es wieder in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung so lange mit eiskalter verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, bis der Verdunstungsrückstand einer Probe der ätherischen Lösung in Alkohol gelöst keine Eisenchloridreaktion mehr gab. Durch diese Behandlung wurde die Menge des Öles auf 17 g verringert, die beim Eindunsten der getrockneten ätherischen Lösung zurückblieb.

Ein kleiner Teil des Öls wurde im Vakuum über konz. Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

0,2885 g Öl gaben 0,561 g CO_2 und 0,1195 g H_2O
0,3690 g „ „ 13,1 ccm N bei 17 ^{0} und 734 mm B.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_8N$	Gefunden
C = 53,39%	53,03%
H = 4,48%	4,63%
N = 4,16%	4,23%

Es liegt somit in dem Öl der O-substituirte m-Nitrobenzoyloxalessigester vor:



Die Kohlenwasserstoffbestimmung musste äusserst vorsichtig und unter Benutzung eines langen Verbrennungsofens geschehen, da sonst der Kohlenstoffgehalt zu niedrig ausfiel: *Claisen* berichtet über ähnliche Erfahrungen bei der Analyse von Ketonsäureestern [1]).

Die zum Ausschütteln verwendete Natronlauge war gelb gefärbt worden. Sie wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung gab in wenig Alkohol gelöst mit wässeriger Kupferacetatlösung nur den in Alkohol leicht löslichen grünen Kupferoxalessigester und keinen Kupfer-Nitrobenzoylessigester, der in Alkohol, wie erwähnt, sehr schwer löslich ist.

Spaltung des mit Pyridin gewonnenen O-m-Nitrobenzoyloxalessigesters durch Ammoniak.

6 g des Esters wurden in etwas Alkohol gelöst und mit 15 ccm 10% wässeriger Ammoniakflüssigkeit 10 Minuten lang unter umschütteln auf 35—40° er-

[1]) Ber. 25. S. 1768.

wärmt. Der Ester löste sich allmählich und bald darauf schied sich aus der Flüssigkeit eine krystallinische Substanz in der Menge ab, dass der Kolbeninhalt breiige Consistenz zeigte. Es war das bei 140° schmelzende m-Nitrobenzamid und entwickelte als solches beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak.

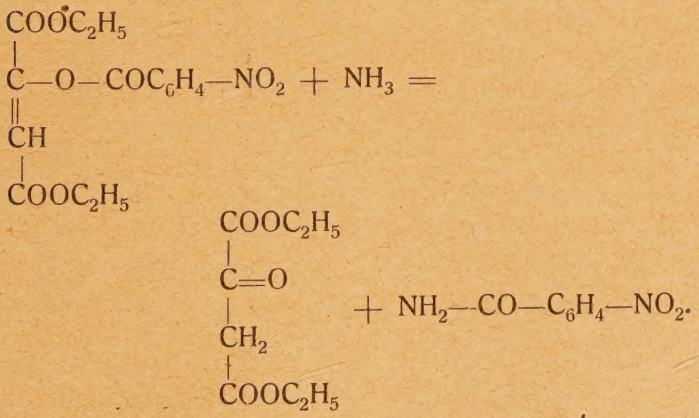
Stickstoffbestimmung:

0,0830 g Subst. gaben 12,3 ccm N bei 17° und 742 mm B.

Berechnet für $C_7H_6O_3N_2$	Gefunden
N = 16,91%	17,93%

Die vom m-Nitrobenzamid abfiltrierte ammoniakalisch-wässrige Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der entwässerte ätherische Auszug hinterliess beim Eindunsten 0,7 g braunes Öl, welches rote Eisenchloridreaktion zeigte. Es gab mit Kupferacetatlösung nur die in Alkohol leicht lösliche Kupferverbindung des Oxalessigesters.

Die Spaltung des Esters war also im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:



Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf die Silberverbindung des Oxalessigesters.

11,6 g Silberoxalessigester (1 Mol.) wurden in ca. 200 ccm absol. Äther suspendiert und nach Zusatz von 7,3 g m-Nitrobenzoylchlorid (1 Mol) 7 Stunden lang geschüttelt. Nach dem Stehen über Nacht wurde die ätherische Lösung abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und die vereinigten ätherischen Lösungen eingedunstet. Es hinterblieben 12,3 g eines dicken gelblichen Öles, welches rote Eisenchloridreaktion gab. Das Öl wurde dann wieder in Äther gelöst und die Lösung mit eiskalter verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, bis der Verdunstungsrückstand einer Probe der ätherischen Lösung keine Eisenchloridreaktion mehr gab. Die wässerige alkalische Ausschüttelung wurde mit Essigsäure angesäuert und mit überschüssiger Kupferacetatlösung versetzt. Nach längerem Stehen fielen 0,13 g einer graugrünen Kupferverbindung aus, welche aus Chloroform + Alkohol umkrystallisiert bei 236° schmolz und Kupfer-m-Nitrobenzoylessigester war. — Der m-Nitrobenzoylessigester muss durch Spaltung von primär entstandenem C-m-Nitrobenzoyloxalessigester entstanden gedacht werden. — Die eisenschloridreaktionsfreie ätherische Lösung hinderliess beim Eindunsten 10,4 g hellgelbes Öl, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und dem aus Oxalessigester und m-Nitrobenzoylchlorid mit Pyridin gewonnenem Öl glich. Nach dem Trocknen des Öles bis zum konstanten Gewicht ergab eine Analyse:

Aus 0,1295 g Öl 0,2541 g CO_2 und 0,052 g H_2O
„ 0,3660 g „ 14,2 ccm N bei 15° und 740 mm B.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_8N$	Gefunden
C = 53,39%	53,52%
H = 4,48%	4,52%
N = 4,16%	4,48%

Das Öl wurde darauf der Ammoniakspaltung unterworfen, genau, wie weiter oben beschrieben, das aus Oxalessigester, m-Nitrobenzoylchlorid und Pyridin gewonnene Öl. Das Resultat war im wesentlichen das gleiche; es bildete sich m-Nitrobenzanid. Aus der wässerig ammoniakalischen Lösung konnte jedoch eine sehr kleine Menge m-Nitrobenzoylessigester in Form seines Kupfersalzes isoliert werden, welcher sehr wahrscheinlich durch Spaltung von etwas, in dem Öl vorhandenen, Di-m-nitrobenzoyloxalessigester entstanden war.